

1 AP21 REGISTRATION: 31 MAR 2006

**COMPOSITIONS DE REVETEMENTS COMPRENANT UNE DISPERSION
AQUEUSE DE POLYMERE FILMOGENE ET UNE SILICONE POLYETHER,
5 LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS,
NOTAMMENT COMME REVETEMENT ANTISALISSURE**

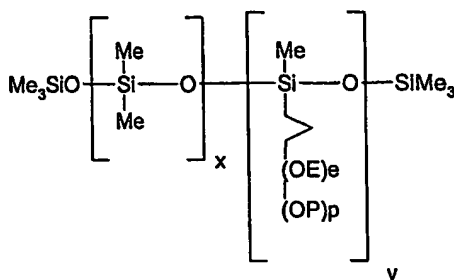
10 La présente invention concerne de nouvelles compositions de revêtements, ou
de traitements de surface, notamment des compositions de peintures. Ces
compositions peuvent être utilisées dans différentes applications telles que
peintures à l'eau intérieures ou extérieures, crépis, vernis, revêtement semi-
épais, formulations d'apprêts pour textiles architecturaux, surfaces plastique
rigides ou souples, ou produits de protection de surface. Elles sont
15 avantageusement employées pour réaliser des revêtements antisalissures.

L'art antérieur n'indique pas de composition de revêtement apte à filmifier
correctement, qui confère à l'application finale, par exemple sous forme de
peinture, une forte hydrophilie à la surface extérieure du revêtement qui soit
20 durable, c'est-à-dire qui résiste aux lavages, sans réduire la capacité de
protection du revêtement, c'est-à-dire sans détériorer la formation du film
protecteur ou son adhérence sur le support recouvert.

L'un des objectifs essentiels de la présente invention est donc de proposer une
25 nouvelle composition de revêtement conférant à l'application finale une forte
hydrophilie à la surface extérieure du revêtement qui soit durable, c'est-à-dire qui
résiste aux lavages, sans réduire la capacité de protection du revêtement, c'est-
à-dire sans détériorer la formation du film protecteur ou son adhérence sur le
support recouvert.

30 Plus concrètement, la nouvelle composition de revêtement, mise au point et
faisant l'objet de la présente invention, comprend :
- une dispersion aqueuse de polymère filmogène, et
- une quantité suffisante d'une silicone polyether vérifiant la formule (I)
35 suivante :

2



(I)

5

les groupes terminaux des oxydes d'éthylène ou de propylène étant des groupes OR

dans laquelle :

OE signifie $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

10 OP signifie $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

R représente un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 22 atomes de carbone, et de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

x est un nombre compris entre 5 et 50,

15 y est un nombre compris entre 3 et 10,

e est un nombre compris entre 10 et 30,

p est un nombre compris entre 0 et 10,

étant entendu que :

x/y est inférieur à 10 et de préférence inférieur ou égal à 8,

20 e+p est inférieur à 30 et de préférence inférieur ou égal à 20,

e/p est supérieur à 1 et de préférence supérieur ou égal à 4, et

x+y est inférieur à 60 et de préférence inférieur à 40.

Les formes préférées sont particulièrement les produits pour lesquels

25 x= 9,5, y=3,5, e=11,5 et p=2,5, et R est un atome d'hydrogène ;

x= 14, y= 4, e =17 et p= 1, et R est un atome d'hydrogène ;

x= 48, y= 6, e =15 et p= 5, et R est un atome d'hydrogène.

Ces produits sont tous des produits liquides non aqueux.

Par dispersion aqueuse de polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex) on entend les latex naturels ou synthétiques.

5

Les polymères filmogènes insolubles dans l'eau préférés sont obtenus par polymérisation de monomères choisis parmi :

- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10
- 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
- les monomères vinyларomatiques en particulier le styrène.

Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, pour former des homopolymères, des

15 copolymères ou des terpolymères.

A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques

20 saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "Versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C₉-C₁₁), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de

25 méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinyларomatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide (meth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et

30 itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.

On peut notamment choisir au moins 2 monomères copolymérisables de natures différentes pour obtenir un terpolymère.

On peut citer à titre d'exemple un terpolymère de type acétate/versatate/dibutylmaléate.

- 5 La polymérisation du latex est réalisée de manière connue en soi en émulsion aqueuse des monomères polymérisables en présence d'au moins un initiateur radicalaire et de préférence d'un agent de transfert, par exemple du type mercaptan avec une concentration en monomères dans le milieu réactionnel comprise généralement entre 20 et 60 % en poids.
- 10 La polymérisation peut être réalisée en continu, en discontinu ou semi-continu avec introduction d'une partie des monomères en continu et être du type "ensemencé" ou "incrémentale" selon toute variante connue pour l'obtention des particules de structure homogène et hétérogène.
- Pour la préparation du latex, à titre d'exemple non limitatif, on se réfèrera aux
- 15 modes opératoires décrits dans le brevet EP 599 676 au nom de la présente demanderesse.

- D'une manière préférée on utilise des compositions de revêtements acryliques, c'est-à-dire qu'ils comprennent des polymères à base de monomères de type
- 20 acryliques (tels que les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle). Ils peuvent comprendre également d'autres monomères ; il peut s'agir par exemple de vernis styrène-acrylique.
- 25 Cependant, dans les applications visées, les compositions de revêtements "purs" acryliques, c'est-à-dire à base de monomères de type acryliques seulement, sont encore plus préférées.

- Les latex utilisés sont choisis de telle façon que leur température de transition
- 30 vitreuse (TG) soit comprise entre 10 et 60 °C, et de préférence comprise entre 20 et 40 °C.

- Les tailles des particules de polymère en dispersion aqueuse constituant les latex selon l'invention peuvent être situées entre 300 nanomètres et 20 nanomètres. Ces tailles de particules sont mesurées par granulo laser ou par
- 35 microscopie à balayage après cryofracture de l'échantillon.

Eventuellement, les dispersions aqueuses de polymères filmogènes peuvent comprendre des plastifiants, ceci afin de diminuer la température de formation de film (TMMF) lorsque le procédé de l'invention est mis en œuvre dans des conditions de température très froides, c'est-à-dire à des températures inférieures à 0 °C.

D'une manière générale, la quantité suffisante de silicone polyether de formule (I) ajoutée dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,1 et 10 % en poids de silicone polyether de formule (I) sèche par rapport au poids de latex sec.

De manière préférée, la quantité suffisante de silicone polyether de formule (I) ajoutée dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 1 et 5 % en poids de silicone polyether de formule (I) sèche par rapport au poids de latex sec.

L'ajout de silicone polyether de formule (I) doit bien sûr être convenablement dosé pour des questions économiques et aussi techniques.

L'ajout du silicone polyether de formule (I) est effectué par simple addition du silicone polyether liquide à la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex), c'est-à-dire par une technique de mélange liquide/liquide.

Le mélange du silicone polyether de formule (I) et de la dispersion aqueuse de polymère filmogène peut être effectué par mélange liquide/liquide dans tout mélangeur liquide/liquide permettant de mélanger sans provoquer d'introduction d'air.

L'utilisation d'une silicone polyether de formule (I) de l'invention dans des compositions de revêtements présente plusieurs avantages.

Tout d'abord ce composé est miscible, compatible et stable lorsqu'il est mélangé à la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex). De plus, il présente l'avantage de ne pas empêcher ni modifier la filmification lors de l'application de la composition de revêtement sur un support.

Plus particulièrement, ce composé confère une forte hydrophilie à la surface du film formé sans réduire la capacité de protection du revêtement. Sans vouloir se

limiter à une théorie scientifique ou à un mécanisme, il semble que cette propriété est due au fait que le silicone polyether, porteur des groupements hydrophilisants, est localisé, après formation du film, uniquement à l'extrême surface dudit film, du côté exposé à l'air.

5

De plus, ce composé confère durablement cet effet d'hydrophilie au revêtement, et n'est pas lessivé par les pluies ou les lavages.

Les mélanges de latex et de silicone polyether de formule (I) selon l'invention sont stables et restent homogènes même après stockage prolongé et y compris
10 lorsqu'ils sont exposés à une température de 40 °C pendant 2 mois.

L'hydrophilie conférée à l'extrême surface par l'ajout de silicones polyether de formule (I) est évaluée par la méthode classique dite de l'angle de mouillage. Une goutte d'eau distillée de taille calibrée est déposée dans des conditions
15 standardisées et répétitives sur la surface à étudier. Elle s'étale ou se rétracte plus ou moins selon l'hydrophilie de la surface, et avec un appareillage adapté, comme par exemple un gonionimètre de mesure de l'angle de mouillage, par exemple de marque Tantec, il est possible de mesurer l'angle formé par la goutte déposée et la surface.

20 Les angles de contact élevés supérieurs à 70° correspondent à des surfaces hydrophobes. Les angles inférieurs, en particulier ceux inférieurs à 40° (ce qui signifie qu'on obtient un étalement de la goutte d'eau) correspondent à des surfaces hydrophiles.

La durabilité de l'hydrophilie de surface conférée par le système selon
25 l'invention est évaluée par la même technique, mais pratiquée sur des films ou des objets revêtus de ces films qui ont été totalement immergés dans de l'eau pure pendant plusieurs périodes de 12 heures, puis séchés à 50 °C pendant 1 heure.

Dans les exemples selon l'invention, l'hydrophilie de surface est toujours
30 constatée même après 15 cycles d'immersion totale et séchage.

Outre les deux constituants principaux de la composition de revêtement de l'invention, celle-ci peut contenir également d'autres additifs tels que par exemple des agent(s) anti-mousse(s), biocide(s), tensio-actif(s), agent(s)
35 rhéologique(s), agent(s) de coalescence, agent(s) dispersant(s), et agent(s) épaississant(s).

Mais de manière préférentielle, la composition utilisée est simplement l'association entre un latex et une silicone polyether selon l'invention, de formule (I) et elle est mise en œuvre comme une couche de finition, par dessus la couche de revêtement classique.

5

Pour la préparation de la composition de revêtement, on mélange les différents constituants de façon connue en soi.

10 La composition de revêtement selon l'invention peut être appliquée selon les techniques habituelles. A titre d'exemple, elle peut être appliquée sur les surfaces par tout moyen convenable tel que pinceau, brosse, pulvérisateur, etc...

15 Les surfaces sur lesquelles la composition de revêtement selon l'invention est applicable sont de natures diverses.

Cependant afin d'obtenir une bonne hydrophilie à la surface extérieure du revêtement, il est important d'appliquer la composition de revêtement sur un support hydrophobe.

20

Les supports hydrophobes sont choisis parmi le verre, les métaux, le polypropylène rigide ou sous forme de voile non tissé, le bois traité par une première couche de latex selon l'invention mais sans silicone polyether, ou un matériau à base de ciment également traité par une première couche de latex
25 seul également. Ils sont donc hydrophobes dans le sens ou le test de l'angle de contact avec une goutte d'eau donne des angles de mouillage de l'ordre de 70° ou supérieurs.

Il est donc important de noter que tout support y compris des supports non
30 hydrophobes peut-être rendu hydrophobe au sens de la présente invention par enduction préalable par un primaire d'adhérence, c'est-à-dire une composition de polymère filmogène en dispersion aqueuse (latex) ou à base de solvants.

Par exemple des matériaux poreux à caractère hydrophile tel le bois brut, le
35 ciment, les objets préfabriqués en ciment ou fibro-ciment, ou encore la brique ou les tuiles non vernissées, ou les baches textiles en coton tendu doivent être enduits par une composition de polymère filmogène en dispersion aqueuse ou à

base de solvants (primaire d'adhérence hydrophobe) avant l'application de la composition de revêtement selon l'invention.

5 Ce primaire d'adhérence hydrophobe peut notamment être à base du latex qui est utilisé dans la composition de revêtement qui est appliquée ultérieurement.

10 L'invention a également pour objet un procédé pour rendre plus hydrophile (angle de mouillage avec l'eau de l'ordre de 30°) et de façon durable un support hydrophobe caractérisé en ce qu'on applique sur la surface du support hydrophobe une quantité suffisante d'une composition de revêtement selon l'invention.

15 La présente invention a également pour objet un support hydrophobe dont la surface est recouverte au moins en partie par un film provenant du séchage d'une composition comprenant une émulsion aqueuse de polymère filmogène et au moins une silicone polyether de formule (I).

Les compositions de l'invention sont utiles pour différentes applications.

20 De préférence, la composition de revêtement de l'invention est utilisée pour réaliser un revêtement antisalissure.

25 Ainsi, une super-hydrophilie à l'extrême surface du revêtement, celui-ci étant lui-même fermé (non poreux) et hydrophobe dans sa masse, permet d'éviter la fixation des salissures ou des micro-organismes. La super-hydrophilie à l'extrême surface du revêtement permet une meilleure lavabilité de la surface par l'eau de pluies ou un simple arrosage.

30 La composition de revêtement selon l'invention peut donc être utilisée dans un vernis ou une peinture extérieure mais également intérieure.

35 En effet, le problème d'ensalissement existe pour tous les éléments exposés à l'extérieur, comme par exemple les façades, les textiles dits architecturaux (bâches, toiles tendues, chapiteaux fixes), les surfaces métalliques peintes, le bois, mais également pour les éléments à l'intérieur, peintures intérieures lessivables pour cuisine ou salle de bain, les vernis de finition de papier peints, les surfaces carrelées vernissées, le bois, les éléments préfabriqués en ciment ou fibrociments par exemple.

- Les salissures peuvent être des salissures grasses et carbonées, issues essentiellement de la pollution automobile ou des chauffages urbains. Il s'agit dans ce cas d'huiles, des suies, des mélanges d'huile et de particules de noir de carbone, des aérosols de fumées et de suies.
- 5 Mais les salissures peuvent être des salissures d'origines biologiques constitués de lichens, symbioses d'algues et de champignons.

- On peut citer également à titre d'exemple l'utilisation d'une composition de revêtement de l'invention pour réaliser un revêtement plus hydrophile des polymères utilisés dans les couches culottes pour bébé.
- 10

- Les exemples et tests suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettent notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir ses avantages et montrent quelques variantes de réalisation.
- 15

Exemple 1

- 20 1 - On prépare des compositions par addition des silicones polyether candidats au latex , à l'ambiante, au taux de 3 %, exprimé en sec/sec par rapport au latex . Le tableau I ci-dessous donne les compositions des produits testés selon la formule (I) donnée précédemment.
- 25 Deux produits Rhodorsil figurent dans ce tableau et sont des produits commerciaux vendus par la société Rhodia.
- Les autres produits sont des produits obtenus à l'échelle du laboratoire.
- Le latex objet des essais est le Rhodopas D2040, latex acrylique commercialisé par la société Rhodia.
- 2 - On observe les effets sur l'émulsion et sur la stabilité dans le temps
- 30 3 - Pour les mélanges stables, on prépare un "film" de 2 mm d'épaisseur dans une empreinte silicone. Ceci permet d'extraire le film facilement et de pratiquer sur ce film divers tests ou mesures
- 4 - On mesure l'hydrophilie des deux faces (celle ayant été exposée à l'air et celle non exposée), par mesure de l'angle de mouillage d'une goutte d'eau permuetée déposée en surface, comme précisé précédemment.
- 35

Le tableau I ci-dessous donne la définition des silicones polyethers objets des essais.

Tableau I

5

	Référence des produits	Origine	x	y	e	p	R
Exemple comparatif	Silicone polyether 1	Rhodorsil SP3300	75	7	22	22	H
Exemple comparatif	Silicone polyether 2	Produit de laboratoire	31	6	29	48	H
Exemple comparatif	Silicone polyether 3	Produit de laboratoire	29	4,5	5,7	32,6	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 4	Produit de laboratoire	14	4	17	1	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 5	Produit de laboratoire	20	4	22	7	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 6	Produit de laboratoire	19	5	25	4	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 7	Produit de laboratoire	21	4	20	5	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 8	Produit de laboratoire	9	3,5	12,3	0,6	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 9	Produit de laboratoire	48	6	15	5	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 10	Rhodorsil SP3301	9,5	3,5	11,5	2,5	H

Le tableau II ci-dessous donne les résultats des mesures d'hydrophilie sur les films obtenus à partir des mélanges latex + silicones polyethers par la technique de mesure de l'angle de contact.

Tableau II

	Référence des systèmes Latex + silicone polyether	Angle de mouillage surface supérieure	Angle de mouillage surface inférieure	Résultat du Test
Témoin	Rhodopas D2040 seul	89°	90°	
Exemple comparatif	Rhodopas D2040 +3%SP1	55°	85°	Négatif
Exemple comparatif	Rhodopas D2040 +3%SP2	90°	90°	Négatif
Exemple comparatif	Rhodopas D2040 +3%SP3	Pas de film obtenu		Négatif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP4	27°	89°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP5	27°	90°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP6	26°	88°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP7	25°	87°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP8	26°	88°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP9	26°	90°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP10	25°	87°	Positif

- 5 Ces résultats permettent de sélectionner nettement les silicones polyethers permettant d'obtenir l'hydrophilie de la face supérieure du film.

Exemple 2 : Durabilité de l'effet obtenu

- 10 Comme décrit précédemment, les films ayant donné un résultat positif dans l'exemple précédent sont immergés et séchés 6 fois sur une durée d'une semaine, puis l'angle de contact est à nouveau mesuré sur les parties inférieures et supérieures du film. Les résultats figurent dans le tableau III ci-après :

Tableau III

Référence des systèmes Latex + silicone polyether	Angle de mouillage surface supérieure	Angle de mouillage surface inférieure	Angle de mouillage surface supérieure après test Immersion	Angle de mouillage surface inférieure après test Immersion
Rhodopas D2040 +3%SP4	27°	89°	28°	88°
Rhodopas D2040 +3%SP5	27°	90°	27°	90°
Rhodopas D2040 +3%SP6	26°	88°	26°	88°
Rhodopas D2040 +3%SP7	25°	87°	27°	87°
Rhodopas D2040 +3%SP8	26°	88°	26°	88°
Rhodopas D2040 +3%SP9	26°	90°	27°	87°
Rhodopas D2040 +3%SP10	25°	87°	27°	87°

- 5 On constate que l'hydrophilie de la surface supérieure est parfaitement conservée après les cycles de trempage et de re-séchage. Elle est donc durable et résistante aux lessivages répétés.

Exemple 3 - Etude de l'influence du dosage latex /silicone polyether selon l'invention

10

L'exemple 1 a été réalisé avec des taux de silicone polyether de 3 %.

Les essais complémentaires ont porté sur des taux d'ajout de 1 %, 3 % et 5 % et 6 % du silicone polyether Rhodorsil SP3301 selon l'invention dans le latex Rhodopas D 2040, qui sont deux produits commercialisés par Rhodia.

15

La mesure des angles de contact avec l'eau distillée sur la partie supérieure du film montre qu'une certaine hydrophilie est atteinte dès un ajout de 1 %, et qu'elle augmente (diminution de l'angle de contact eau-surface) avec le taux de silicone polyether ajoutée :

	Pas d'ajout	80°
	1 %	50°
	3 %	30°
5	5 %	30°
	6 %	23°
	8 %	20°

Au-delà d'un ajout de 8 %, l'hydrophilie n'augmente plus.

10

Exemple 4

Hydrophilisation de certaines surfaces : cas d'une surface de polypropylène rigide

- 15 La plupart des matériaux peut être hydrophilisée en surface par ce système, à condition que le film adhère suffisamment sur la surface en question.
En particulier nous avons pu rendre hydrophile une surface de polypropylène rigide par application directe (par pinceau et par pulvérisation) d'un mélange de latex Rhodopas D 2040 et de 5 % de silicone polyether Rhodorsil SP3301.

20

Tableau IV

Essais	Angle de contact
référence polypropylène seul	87°
polypropylène traité latex + silicone Rhodorsil SP3301 au pinceau	30°
référence polypropylène	90°
polypropylène traité latex + silicone Rhodorsil SP3301 par pulvérisation	35°

Exemple 5

- 25 **Effet antisalissure. "Lavabilité" améliorée**

Nous avons cherché à vérifier si le fait de rendre hydrophile une surface permet d'obtenir une meilleure lavabilité de cette surface. Ce fait est avéré dans le domaine des formulations lessiviellles pour lavage du linge qui contiennent des polymères amphiphiles dits "anti-salissures" dont la fonction est d'hydrophiliser au lavage les textiles synthétiques notamment les polyesters.

30

Le matériau traité est du bois massif raboté, sur lequel on dépose une première couche de latex Rhodopas D2040, puis une couche de Rhodopas D2040 additivé de dose croissante de silicone polyether Rhodorsil SP 3301 selon le plan suivant présenté dans le tableau V :

5

Tableau V

REFERENCE ECHANTILLONS	NATURE AGENT TRAITANT
A	Bois brut
B	Latex Rhodopas D2040 RTM Rhodia @
C	Latex D2040 puis mélange LATEX D2040 + 1% SP3301
D	Latex D2040 puis mélange LATEX D2040 + 3% SP3301
E	Latex D2040 puis mélange LATEX D2040 + 5% SP3301

10 Ces éprouvettes de bois ainsi traitées ont ensuite été soumises à un ensalissement par divers types de salissures, par exemple de l'huile de vidange moteur (liquide).

Après ensalissement et séchage de 12 heures, les éprouvettes sont simplement passées sous un courant d'eau pour vérifier l'élimination de la salissure.

15 On note un effet positif et spectaculaire du traitement avec le latex additivé silicone polyether, comme le montrent les photographies de la **figure 1**.

20 Avant même l'opération de lavage, on note que l'huile de vidange n'adhère pas sur la surface traitée par les mélanges contenant 3 % et 5 % de silicone polyether (démouillage visible sur la figure 1).

Après passage sous l'eau, la salissure est beaucoup mieux éliminée sur les éprouvettes traitées, et totalement éliminée dans le cas de l'éprouvette traitée par un mélange contenant 5 % de silicone polyether.

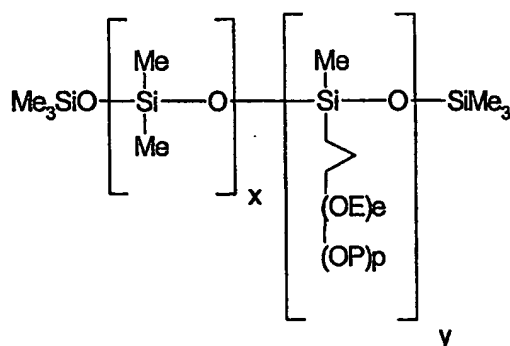
REVENDECATIONS

5

1. Composition de revêtement comprenant :

- une dispersion aqueuse de polymère filmogène, et
- une quantité suffisante d'une silicone polyether vérifiant la formule (I) suivante :

10



(1)

les groupes terminaux des oxydes d'éthylène ou de propylène étant des groupes OR

15 dans laquelle :

OE signifie $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$

OP signifie $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$

R représente un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 22 atomes de carbone, et de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

x est un nombre compris entre 5 et 50,

y est un nombre compris entre 3 et 10,

e est un nombre compris entre 10 et 30,

p est un nombre compris entre 0 et 10,

25 étant entendu que :

x/y est inférieur à 10 et de préférence inférieur ou égal à 8,

e+p est inférieur à 30 et de préférence inférieur ou égal à 20,

e/p est supérieur à 1 et de préférence supérieur ou égal à 4, et

$x+y$ est inférieur à 60 et de préférence inférieur à 40.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la silicone polyether est choisie parmi les silicones polyether de formule (I) vérifiant les conditions suivantes :

- 5 $x=9,5$, $y=3,5$, $e=11,5$ et $p=2,5$, et R représente un atome d'hydrogène ;
 $x=14$, $y=4$, $e=17$ et $p=1$, et R représente un atome d'hydrogène ;
 $x=48$, $y=6$, $e=15$ et $p=5$, et R représente un atome d'hydrogène.

10 3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) comprend au moins un polymère insoluble dans l'eau obtenu par polymérisation de monomères choisis parmi :

- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
 - les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10
 - 15 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
 - les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène ;
- ces monomères pouvant être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique copolymérisables avec l'acétate de vinyle
- 20 et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, pour former des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que les monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le

25 styrène sont choisis parmi l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "Versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C₉-C₁₁), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de

30 carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide

(meth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.

- 5 5. Composition selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) comprend au moins un polymère insoluble dans l'eau obtenu par polymérisation de monomères choisis parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle.
- 10 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la quantité suffisante de silicone polyether de formule (I) ajoutée dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,1 et 15 10 % en poids de silicone polyether de formule (I) sèche par rapport au poids de latex sec.
- 20 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la quantité suffisante de silicone polyether de formule (I) ajoutée dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,1 et 5 % en poids de silicone polyether de formule (I) sèche par rapport au poids de latex sec.
- 25 8. Procédé pour rendre hydrophile de façon durable un support hydrophobe caractérisé en ce qu'on applique sur la surface du support hydrophobe une quantité suffisante d'une composition de revêtement selon l'une des revendications 1 à 7.
- 30 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le support hydrophobe a un angle de contact mesuré par la méthode de l'angle de mouillage supérieur à 70°.
- 35 10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que le support hydrophobe est choisi parmi le verre, les métaux, le polypropylène rigide, le bois traité par un vernis, ou un matériau à base de ciment préalablement traité par un primaire d'adhérence hydrophobe.

18

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le primaire d'adhérence hydrophobe est une composition de polymère filmogène en dispersion aqueuse ou à base de solvant.

5 12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le primaire d'adhérence est la dispersion aqueuse de polymère filmogène utilisée dans la composition de revêtement.

10 13. Support hydrophobe dont la surface est recouverte au moins en partie par un film provenant du séchage d'une composition comprenant une émulsion aqueuse de polymère filmogène et au moins une silicone polyether de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 7.

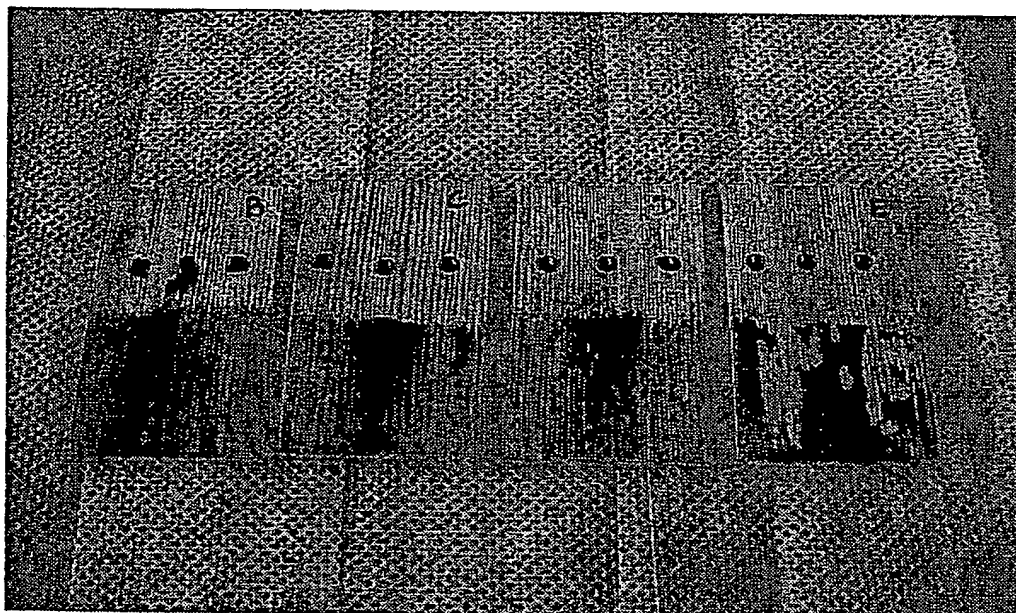
15 14. Utilisation d'une composition de revêtement selon l'une des revendications 1 à 7 comme revêtement antisalissure.

15 15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que la salissure est choisie parmi les huiles, les suies, les mélanges d'huile et de particules de noir de carbone, les aérosols de fumées et de suies.

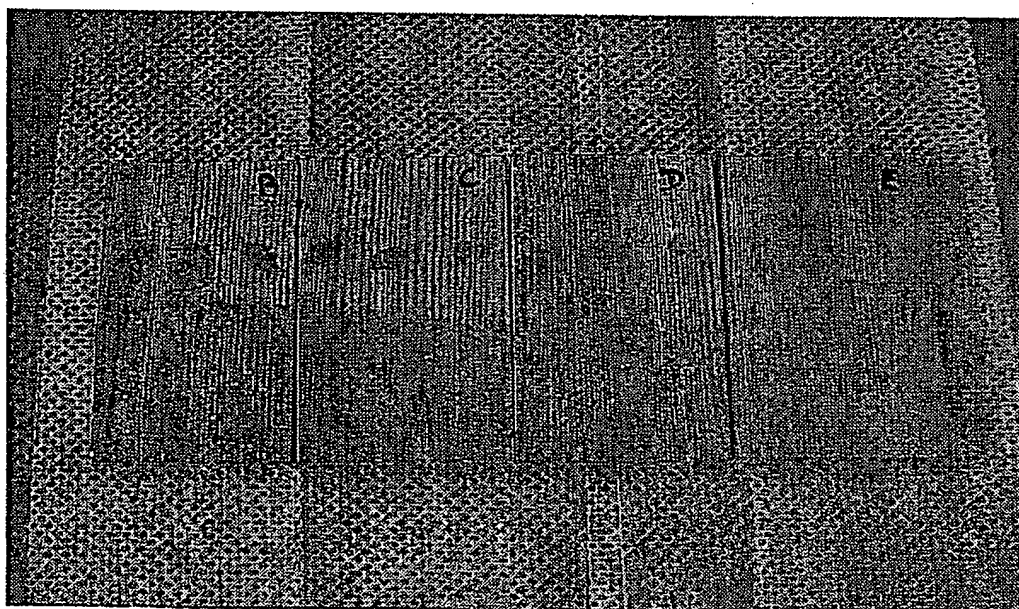
20

1/1

Figure I



DEPOT DE LA SALISSURE HUILE DE VIDANGE SUR EPROUVETTES
TRAITEES



APRES PASSAGE SOUS COURANT D'EAU

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D131/04 C09D133/04 C09D129/04 C09D157/00 C08G77/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D C08G D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 56 078 A (ROEHM GMBH) 5 June 2003 (2003-06-05) claims 1,2,5,6 page 2, paragraph 1 page 4, paragraph 33 page 5, paragraph 42	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0172, no. 43 (C-1058), 17 May 1993 (1993-05-17) & JP 04 370176 A (NIPPON PAINT CO LTD), 22 December 1992 (1992-12-22) abstract	1
A	US 3 933 407 A (TU ROBERT S ET AL) 20 January 1976 (1976-01-20) claims 1-14 column 7, line 1 - line 28	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2005

Date of mailing of the international search report

08/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J.C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002553

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 08, 6 August 2003 (2003-08-06) & JP 2003 119397 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 23 Apr11 2003 (2003-04-23) abstract	1
A	EP 0 679 699 A (BASF CORP) 2 November 1995 (1995-11-02) claims 1,2,6	1
A	GB 1 521 156 A (LION DENTIFRICE CO LTD) 16 August 1978 (1978-08-16) claims 1-18 page 2, line 48 - page 3, line 10	
A	US 3 337 351 A (MOREHOUSE EDWARD L) 22 August 1967 (1967-08-22) claims 1-14 column 7; claims 1-3	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/002553

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10156078	A	05-06-2003	NONE	
JP 04370176	A	22-12-1992	NONE	
US 3933407	A	20-01-1976	NONE	
JP 2003119397	A	23-04-2003	NONE	
EP 0679699	A	02-11-1995	NONE	
GB 1521156	A	16-08-1978	CA 1106995 A1 DE 2634437 A1 FR 2319697 A1 JP 52016537 A NL 7608484 A	11-08-1981 10-02-1977 25-02-1977 07-02-1977 02-02-1977
US 3337351	A	22-08-1967	DE 1519412 A1 GB 1041533 A	21-05-1970 07-09-1966

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/002553

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C09D131/04 C09D133/04 C09D129/04 C09D157/00 C08G77/46		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D C08G D06M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 101 56 078 A (ROEHM GMBH) 5 juin 2003 (2003-06-05) revendications 1,2,5,6 page 2, alinéa 1 page 4, alinéa 33 page 5, alinéa 42	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0172, no. 43 (C-1058), 17 mai 1993 (1993-05-17) & JP 04 370176 A (NIPPON PAINT CO LTD), 22 décembre 1992 (1992-12-22) abrégé	1
A	US 3 933 407 A (TU ROBERT S ET AL) 20 janvier 1976 (1976-01-20) revendications 1-14 colonne 7, ligne 1 - ligne 28 <div style="text-align: right;">-/-</div>	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*I* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">30 novembre 2005</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">08/12/2005</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;">Lentz, J.C.</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/002553

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 08, 6 août 2003 (2003-08-06) & JP 2003 119397 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 23 avril 2003 (2003-04-23) abrégé	1
A	EP 0 679 699 A (BASF CORP) 2 novembre 1995 (1995-11-02) revendications 1,2,6	1
A	GB 1 521 156 A (LION DENTIFRICE CO LTD) 16 août 1978 (1978-08-16) revendications 1-18 page 2, ligne 48 - page 3, ligne 10	
A	US 3 337 351 A (MOREHOUSE EDWARD L) 22 août 1967 (1967-08-22) revendications 1-14 colonne 7; revendications 1-3	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au nombre de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/002553

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10156078	A	05-06-2003	AUCUN	
JP 04370176	A	22-12-1992	AUCUN	
US 3933407	A	20-01-1976	AUCUN	
JP 2003119397	A	23-04-2003	AUCUN	
EP 0679699	A	02-11-1995	AUCUN	
GB 1521156	A	16-08-1978	CA 1106995 A1	11-08-1981
			DE 2634437 A1	10-02-1977
			FR 2319697 A1	25-02-1977
			JP 52016537 A	07-02-1977
			NL 7608484 A	02-02-1977
US 3337351	A	22-08-1967	DE 1519412 A1	21-05-1970
			GB 1041533 A	07-09-1966

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.